

MENU

SEARCH

INDEX

DETAIL

JAPANESE

LEGAL
STATUS

1 / 1

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : **2004-344731**

(43)Date of publication of
application : **09.12.2004**

(51)Int.Cl.

B01D 71/02
B01D 53/22
B01D 69/10
C01B 3/56
H01M 8/02
// H01M 8/10
H01M 8/12

(21)Application
number : **2003-142864**

(71) **TOYOTA MOTOR CORP**
Applicant :

(22)Date of filing : **21.05.2003**

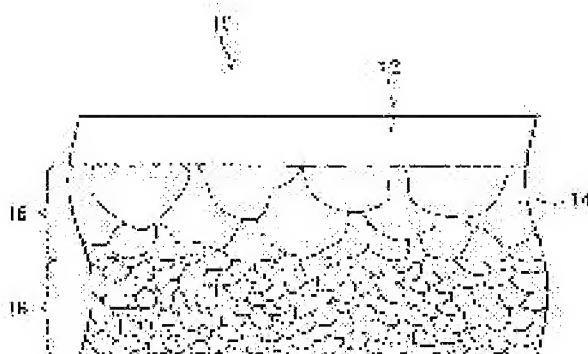
(72)Inventor : **IJIMA MASAHIKO**

(54) HYDROGEN PERMEABLE MEMBRANE

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To enhance durability of a hydrogen permeable membrane by suppressing the generation of diffusion between metal layers having hydrogen permeability without reducing the performance of the whole of the hydrogen permeable membrane.

SOLUTION: The hydrogen permeable membrane 10 is provided with a metal covering layer 12 formed by palladium-containing metal; and a metal base layer 14 containing at least one kind of metal of vanadium, niobium and tantalum. In the metal base layer 14, a large particle diameter layer 16 is formed at an area near a contact surface with the metal covering layer 12 and a small particle diameter layer 18 is formed at an area spaced from the contact surface. A metal crystal particle diameter of the large particle diameter layer 16



is formed larger than that of the small particle diameter layer
18.

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 公開特許公報(A)

(11) 特許出願公開番号

特開2004-344731

(P2004-344731A)

(43) 公開日 平成16年12月9日(2004.12.9)

(51) Int.Cl. ⁷	F 1	テーマコード (参考)
B O 1 D 71/02	B O 1 D 71/02 5 0 0	4 D 0 0 6
B O 1 D 53/22	B O 1 D 53/22	4 G 1 4 0
B O 1 D 69/10	B O 1 D 69/10	5 H 0 2 6
C O 1 B 3/56	C O 1 B 3/56 Z	
H O 1 M 8/02	H O 1 M 8/02 E	
審査請求 未請求 請求項の数 9 O L (全 13 頁) 最終頁に続く		

(21) 出願番号 特願2003-142864 (P2003-142864)
 (22) 出願日 平成15年5月21日 (2003.5.21)

(71) 出願人 000003207
 トヨタ自動車株式会社
 愛知県豊田市トヨタ町1番地
 (74) 代理人 110000028
 特許業務法人明成国際特許事務所
 (72) 発明者 飯島 昌彦
 愛知県豊田市トヨタ町1番地 トヨタ自動車株式会社内
 Fターム(参考) 4D006 GA41 KA17 MA03 MA09 MA40
 MC02X NA32 NA36 NA46 PA04
 PB18 PC80
 4G140 FA06 FC01 FE01
 5H026 AA06 CC03 CX04 EE02 HH01
 HH03

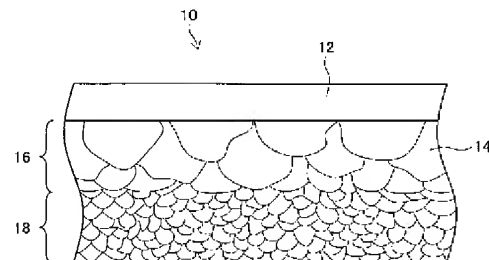
(54) 【発明の名称】 水素透過膜

(57) 【要約】

【課題】 水素透過膜全体の性能低下を伴うことなく、水素透過性を有する金属層間で拡散が生じるのを抑える。

【解決手段】 水素透過膜10は、パラジウム含有金属で形成された金属被覆層12と、バナジウム、ニオブ、タンタルの少なくとも一種の金属を含む金属ベース層14と、を備えている。金属ベース層14では、金属被覆層12との接触面近傍領域に大粒径層16が形成されており、上記接触面からより離れた領域に小粒径層18が形成されている。大粒径層16は、小粒径層18に比べて、金属結品粒径が、より大きく形成されている。

【選択図】 図1



【特許請求の範囲】

【請求項 1】

水素を選択的に透過させる水素透過膜であって、
バナジウム（V）、ニオブ（Nb）、タンタル（Ta）の少なくとも一種の金属を含む金属ベース層と、
前記金属ベース層の少なくとも一方の面上に接触して形成され、パラジウム（Pd）を含む金属被覆層と
を備え、
前記金属ベース層と前記金属被覆層の少なくとも一方の層において、他方の層と接触する接触面近傍の表層領域では、該表層領域を除く他の領域に比べて金属結晶の粒径が大きく形成されていることを特徴とする
水素透過膜。

10

【請求項 2】

請求項 1 記載の水素透過膜であって、
互いに接する前記金属ベース層と前記金属被覆層との双方で、他方の層と接触する接触面近傍の表層領域では、該表層領域を除く他の領域に比べて金属結晶の粒径が大きく形成されている
水素透過膜。

【請求項 3】

請求項 1 記載の水素透過膜であって、
前記金属ベース層の両方の面上に、前記金属被覆層が形成されている
水素透過膜。

20

【請求項 4】

水素を選択的に透過させる水素透過膜の製造方法であって、
（a）バナジウム（V）、ニオブ（Nb）、タンタル（Ta）の少なくとも一種の金属を含む金属ベース層を用意する工程と、
（b）前記金属ベース層において、少なくとも一方の表面近傍の表層領域における金属結晶の粒径を、前記表層領域を除く他の領域に比べて大きくする工程と、
（c）前記（b）工程で金属結晶の粒径を大きくした表面上に、パラジウム（Pd）を含む金属被覆層を形成する工程と
を備える水素透過膜の製造方法。

30

【請求項 5】

請求項 4 記載の水素透過膜の製造方法であって、
前記（b）工程は、前記少なくとも一方の表面を加熱することにより金属結晶の粒径を大きくする
水素透過膜の製造方法。

【請求項 6】

水素を選択的に透過させる水素透過膜の製造方法であって、
（a）バナジウム（V）、ニオブ（Nb）、タンタル（Ta）の少なくとも一種の金属を含む金属ベース層を用意する工程と、
（b）前記金属ベース層の少なくとも一方の表面上に、パラジウム（Pd）を含む第 1 金属被覆層を形成する工程と、
（c）前記第 1 金属被覆層における金属結晶の粒径を大きくする工程と、
（d）前記（c）工程で粒径を大きくした前記第 1 金属被覆層上に、パラジウム（Pd）を含むと共に前記第 1 金属被覆層よりも金属結晶の粒径が小さい第 2 金属被覆層を形成する工程と
を備える水素透過膜の製造方法。

40

【請求項 7】

請求項 6 記載の水素透過膜の製造方法であって、
前記（c）工程は、前記第 1 金属被覆層を加熱することにより金属結晶の粒径を大きくす

50

る

水素透過膜の製造方法。

【請求項 8】

水素を含有する水素含有気体から水素を抽出する水素抽出装置であって、

請求項 1 ないし 3 いずれか記載の水素透過膜と、

前記水素透過膜の第 1 の面上に形成され、前記水素含有気体が通過する水素含有気体流路と、

前記水素透過膜の第 2 の面上に形成され、前記水素透過膜を透過して前記水素含有気体から抽出された水素が通過する抽出水素流路と

を備える水素抽出装置。

10

【請求項 9】

燃料電池であって、

プロトン伝導性を有する電解質層と、該電解質層の少なくとも一方の面上に形成された水素透過層と、を備える電解質膜と、

前記電解質膜の一方の面に対して、酸素を含有する酸化ガスを供給する酸化ガス供給部と、

前記電解質膜の他方の面に対して、水素を含有する燃料ガスを供給する燃料ガス供給部と、

を備え、

前記水素透過層は、請求項 1 ないし 3 いずれか記載の水素透過膜である

20

燃料電池。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

この発明は、水素を選択的に透過する水素透過膜に関する。

【0002】

【従来の技術】

水素含有ガスから水素を抽出するために、従来、パラジウム（Pd）等の水素透過性金属を含む層を備える水素透過膜が用いられてきた。特許文献 1 では、バナジウム（V）等から成る水素透過性ベース金属層の両面に、水素透過性中間層を介して、Pd 等を含有する水素透過性被覆金属層を設けた 5 層構造の水素透過膜が開示されている。特許文献 1 に開示された水素透過膜では、水素透過性中間層を設けることによって、被覆金属がベース金属層に拡散して水素透過性が低下してしまうのを防止している。

30

【0003】

【特許文献 1】

特開平 7-185277 号公報

【0004】

【発明が解決しようとする課題】

しかしながら、上記水素透過性中間層は、無機酸化物や無機窒化物によって形成されており、被覆金属やベース金属に比べて水素透過性や水素選択性が低いため、水素透過膜全体の性能が不十分となる可能性があった。また、水素透過性中間層を構成する材料と、被覆金属やベース金属との熱膨張係数の差が大きいため、水素透過膜を備える装置の起動停止時等に、熱膨張係数の差に起因する構造的な損傷が生じて耐久性が損なわれる可能性があった。

40

【0005】

本発明は、上述した従来の課題を解決するためになされたものであり、水素透過膜全体の性能低下を伴うことなく、水素透過性を有する金属層間で拡散が生じるのを抑え、水素透過膜の耐久性を向上させることを目的とする。

【0006】

【課題を解決するための手段およびその作用・効果】

50

上記目的を達成するために、本発明は、水素を選択的に透過させる水素透過膜であって、バナジウム（V）、ニオブ（Nb）、タンタル（Ta）の少なくとも一種の金属を含む金属ベース層と、前記金属ベース層の少なくとも一方の面上に接触して形成され、パラジウム（Pd）を含む金属被覆層とを備え、

前記金属ベース層と前記金属被覆層の少なくとも一方の層において、他方の層と接触する接触面近傍の表層領域では、該表層領域を除く他の領域に比べて金属結晶の粒径が大きく形成されていることを要旨とする。

【0007】

10

以上のように構成された本発明の水素透過膜によれば、金属ベース層と金属被覆層の少なくとも一方の層において、他方の層と接触する接触面近傍の表層領域では、この表層領域を除く他の領域に比べて金属結晶の粒径が大きく形成されているため、金属ベース層と金属被覆層との間における金属拡散を抑えることができる。そのため、金属拡散が進行することに起因する水素透過膜の性能低下を防止することができる。また、本発明によれば、金属層内の金属結晶粒径を変化させて金属拡散を抑えており、異種材料から成る層を設ける必要がないため、水素透過性能の低下や耐久性の低下を引き起こすことがない。

【0008】

本発明の水素透過膜において、

互いに接する前記金属ベース層と前記金属被覆層との双方で、他方の層と接触する接触面近傍の表層領域では、該表層領域を除く他の領域に比べて金属結晶の粒径が大きく形成されていることとしても良い。

20

【0009】

このような構成とすれば、金属ベース層と金属被覆層との間で金属相互拡散が進行するのを、より効果的に防止することができる。

【0010】

また、本発明の水素透過膜において、前記金属ベース層の両方の面上に、前記金属被覆層が形成されていることとしても良い。

【0011】

金属ベース層の両方の面上に金属被覆層を形成することで、水素抽出効率の高い水素透過膜を得ることができ、このような水素抽出効率の高い水素透過膜において、金属拡散が進行するのを効果的に抑えることができる。

30

【0012】

なお、本発明は、上記以外の種々の形態で実現可能であり、例えば、水素透過膜の製造方法や、水素透過膜を利用した水素分離装置、あるいは水素透過膜を利用した燃料電池などの形態で実現することが可能である。

【0013】

【発明の実施の形態】

次に、本発明の実施の形態を以下の順序で説明する。

A. 水素透過膜10の構成：

40

B. 水素透過膜10の製造方法：

C. 効果：

D. 水素透過膜10の変形例：

E. 水素透過膜を備える水素抽出装置：

F. 水素透過膜を備える燃料電池：

【0014】

A. 水素透過膜10の構成：

図1は、本発明の実施の形態としての水素透過膜10の構成の概略を現わす説明図である。図1では、水素透過膜10の断面の様子を表わしている。水素透過膜10は、金属ベース層14と金属被覆層12とを備えている。

50

【0015】

金属被覆層12は、パラジウム（Pd）、あるいはパラジウム合金等、Pdを含む金属によって形成されている。

【0016】

金属ベース層14は、バナジウム（V）、ニオブ（Nb）、タンタル（Ta）の少なくとも一種の金属を含む金属によって形成されている。この金属ベース層14は、大粒径層16と小粒径層18とを備えている。金属被覆層12との接触面側に形成される大粒径層16は、金属被覆層12との接触面からより離れた領域にある小粒径層18に比べて、金属結晶の粒径（平均粒径）がより大きく形成されている。図1では、各層で金属結晶の粒径が異なっている様子を模式的に表わしている。

10

【0017】

水素が水素透過膜10を透過する際には、水素原子の状態で透過すると考えられている。すなわち、水素透過膜10の金属被覆層12上に水素含有ガスを供給すると、水素含有ガス中の水素分子は、金属被覆層12において2つの水素原子に解離し、解離した水素原子が、金属被覆層12および金属ベース層14の内部を透過すると考えられている。

【0018】

B. 水素透過膜10の製造方法：

図2は、水素透過膜10の製造方法を表わす工程図である。水素透過膜10を製造する際には、まず、バナジウム（V）、ニオブ（Nb）、タンタル（Ta）の少なくとも一種の金属を含む金属によって形成される水素透過性金属膜を作製する（ステップS100）。水素透過性金属膜は、例えば、冷間圧延によって作製すればよい。冷間圧延とは、常温などの低い温度で行なう圧延処理であり、これにより、小粒径層18に対応する金属結晶の粒径が比較的小さい金属膜を形成することができる。ステップS100で形成する水素透過性金属膜の厚みは、例えば、25～150 μm とすることができる。

20

【0019】

次に、ステップS100で作製した水素透過性金属膜において、その一方の面側の金属結晶粒径をより大きくする加工を行なう（ステップS110）。具体的には、水素透過性金属膜の粒径を大きくすべき面に対してレーザー照射を行なうことで（いわゆるレーザーアニリングによって）表面近傍の表層領域のみを局所的に加熱し、金属結晶粒径を大きくすることができる。なお、水素透過性金属膜の一方の金属結晶粒径を大きくする加工は、レーザーアニリングに限るものではなく、結晶粒が成長可能な温度にまで表面近傍のみ局所的に加熱可能であればよい。金属は、溶融温度よりも低い所定の温度範囲に加熱することで、内部で単結晶化を進行させて金属結晶粒径を大きくすることができる。例えば、水素透過性金属膜の金属結晶粒径を大きくしたい面を、瞬間的に発熱体に触れさせることとしても良い。金属結晶粒径を大きくする処理を施すことによって、処理された面の近傍は大粒径層16となつて、水素透過性金属膜は、大粒径層16と小粒径層18とを備える金属ベース層14となる。なお、ステップS110で形成する大粒径層16は、例えば、数 μm ～数十 μm とすることができる。

30

【0020】

ステップS110で金属結晶粒径を大きくする加工を行なった後は、この加工を行なった面上に、金属被覆層12となるPd含有層を形成して（ステップS120）、水素透過膜10を完成する。Pd含有層は、例えば、無電解メッキや電解メッキ等のメッキ処理、あるいはPVD法やCVD法によって形成することができる。ステップS120で形成するPd層の厚みは、例えば、0.1～1 μm とすることができる。

40

【0021】

C. 効果：

以上のように構成された本実施の形態の水素透過膜10によれば、金属ベース層14において、金属被覆層12との接触面近傍に、金属結晶粒径がより大きい層を設けているため、金属ベース層14と金属被覆層12との間における金属拡散を抑えることができる。そのため、金属拡散が進行することに起因する水素透過膜の性能低下を防止することができる。

50

る。

【0022】

金属層内での異種金属の拡散は、金属結晶の粒界に沿って行なわれる割合が高いとされている。そのため、金属被覆層12との接触面近傍に、粒界密度が低い大粒径層16を設けることで、金属被覆層12を構成する金属が金属ベース層14内に拡散するのを抑えることができると考えられる。

【0023】

なお、異種金属だけでなく、水素透過性金属内部を水素が透過する際にも、金属結晶粒界に沿った透過の割合が高いと考えられ、金属結晶粒径が小さいほど水素透過性能は向上する。また、一般に金属結晶粒径が小さいほど、金属層の強度は向上する。本実施の形態の水素透過膜10では、表面の限られた領域のみに大粒径層16を設けているため、水素透過膜10全体として、水素透過性能や強度の低下を抑えることができる。

10

【0024】

さらに、水素透過膜10では、含有金属が同じである均質な金属層内で金属結晶粒径を変化させることによって金属拡散を防止しているため、他種の方法から成る層を介在させて金属拡散を抑える場合と異なり、水素抽出効率の低下を防止することができる。また、他種の方法から成る層を介在させて金属拡散を防止する場合のように、各部材の熱膨張係数の差に起因して構造的な損傷が生じる可能性が無い。さらに、他種の方法から成る層を別途形成する場合に比べて、製造工程を簡素化することができる。

【0025】

また、一般に、金属拡散は温度が高いほど起こりやすいが、本実施の形態のように大粒径層16を設けて金属拡散を防止することにより、より高い温度で水素透過膜10を使用することが可能となる。水素透過膜10には、より高い水素透過性が発揮される望ましい温度範囲があり、このような温度範囲よりも温度が低くなるほど水素透過性能が低下する。例えばPdにおいて十分な水素透過性を実現するには、300℃以上に昇温させて用いることが望ましい。本実施の形態の水素透過膜10によれば、金属拡散を抑えつつ、より水素透過性が高くなる温度範囲で水素透過膜10を用いることが可能となる。また、より高い温度で水素透過膜10を用いることができることにより、水素透過膜10の動作温度範囲が広がるため、温度変動による影響を受けにくくなり、温度変動しても安定して水素透過を行なうことが可能となる。

20

30

【0026】

D. 水素透過膜10の変形例：

(D-1) 水素透過膜110：

図3は、水素透過膜10の変形例である水素透過膜110の構成を模式的に表わす説明図である。図3も図1と同様に水素透過膜の断面の様子を表わしており、図1と共通する構成要素には同じ参照番号を付している。

【0027】

図3の水素透過膜110は、金属ベース層14に代えて金属ベース層114を備えている。この金属ベース層114は、金属ベース層14と同様に、V、Nb、Taの少なくとも一種の金属を含む金属によって形成されている。この金属ベース層114の中程には小粒径層18が形成されており、小粒径層18を挟んで、両側の表面近傍には大粒径層16が形成されている。また、金属ベース層114の2つの表面上、すなわち2つの大粒径層16上には、それぞれ金属被覆層12が形成されている。

40

【0028】

水素透過膜110に水素を透過させる際に、水素透過膜110の一方の金属被覆層12上に水素含有ガスを供給すると、水素含有ガス中の水素分子は、この金属被覆層12において2つの水素原子に解離し、解離した水素原子が、金属被覆層12および金属ベース層14の内部を透過する。そして、他方の金属被覆層12に到達した水素原子は、2つずつ結合して水素分子となり、水素透過膜110内から放出される。このようにして、水素透過膜110によって水素の抽出が行なわれると考えられている。

50

【0029】

水素透過膜110を製造する際には、図2と同様の製造工程において、ステップS110に対応する工程で、水素透過性金属膜の両面に対して金属粒径を大型化するための処理を行えばよい。そして、ステップS120において、水素透過性金属膜の両面上にPd含有層を形成すればよい。

【0030】

このような水素透過膜110によれば、金属ベース層114において、金属被覆層12との接触面近傍に大粒径層16を設けているため、水素透過膜10と同様の効果を奏することができる。

【0031】

(D-2) 水素透過膜210：

図4は、水素透過膜10の変形例である水素透過膜210の構成を模式的に表わす説明図である。図4も図1と同様に水素透過膜の断面の様子を表わしており、図1と共通する構成要素には同じ参照番号を付している。

【0032】

図4の水素透過膜210は、金属被覆層12に代えて金属被覆層212を備えている。この金属被覆層212は、金属被覆層12と同様に、Pdを含む金属によって形成されている。金属被覆層212においては、金属ベース層14との接触面側に大粒径層216が形成されており、接触面と離れた側には小粒径層218が形成されている。

【0033】

水素透過膜210を製造する際には、図2と同様の製造工程において、ステップS120に対応する工程で、金属結晶粒径の異なるPd含有層を順次形成すればよい。具体的には、例えば、金属ベース層14上に薄いPd含有層をメッキ処理などにより形成し、この薄いPd含有層を加熱して、金属結晶粒径を大型化させる。そして、この粒径を大型化させたPd含有層上に、さらにPd含有層をメッキ処理などにより形成して、全体として金属被覆層212とすれば良い。

【0034】

このような水素透過膜210によれば、金属被覆層212において、金属ベース層14との接触面近傍に大粒径層216を設けているため、金属ベース層14から金属被覆層212への金属拡散を抑制することができる。したがって、水素透過膜10と同様に、金属拡散を抑制することによる効果を得ることができる。

【0035】

ここで、水素透過膜210では、大粒径層16と小粒径層18とを備える金属ベース層14を用いているため、金属被覆層212から金属ベース層14への金属拡散も抑制されている。このように、金属ベース層と金属被覆層との両方において、接触面の近傍に大粒径層を設けることで、水素透過膜全体として金属拡散を抑える効果をより高めることができる。なお、金属ベース層14に代えて、粒径が均一な層から成る金属ベース層を用いても良く、このような場合にも、大粒径層216と小粒径層218とを備える金属被覆層212を形成することによって、金属拡散を抑制する効果を得ることができる。また、水素透過膜110のように、金属ベース層の両方の表面上に金属被覆層を設ける場合には、両方の金属被覆層において接触面近傍に大粒径層を形成することが望ましい。

【0036】

また、既述した本発明の実施の形態では、一旦形成した金属層を加熱することにより大粒径層を形成したが、粒径のより大きい層とより小さい層とを形成することができれば、加熱以外の異なる方法で大粒径層および小粒径層を形成することとしても良い。

【0037】

E. 水素透過膜を備える水素抽出装置：

既述した本発明の実施の形態としての水素透過膜を用いて、水素抽出装置を形成することができる。一例を図5に示す。図5は、水素透過膜110を備える水素抽出装置20の構成の概略を示す説明図である。水素抽出装置20では、水素透過膜110の一方の面側に

10

20

30

40

50

水素含有ガス部 22 が設けられており、他方の面側に抽出水素部 24 が設けられている。これら水素含有ガス部 22 および抽出水素部 24 は、ガスが通過可能な空間として形成されている。

【0038】

水素含有ガス部 22 には、外部から水素含有ガスが供給される。供給された水素含有ガスが水素含有ガス部 22 内を通過する際には、水素含有ガスから、水素透過膜 110 によって抽出水素部 24 側へと水素の抽出が行なわれる。水素が抽出された残りのガス（不透過ガス）は、水素含有ガス部 22 から外部へと排出される。

【0039】

抽出水素部 24 には、外部から所定のパージガスが供給される。このパージガスは、充分に水素濃度が低いガスであり、このようなパージガスを供給することで、透過した抽出水素の外部への排出を促している。

10

【0040】

水素抽出装置 20 を用いて抽出した水素は、所定の水素消費装置で利用することが可能となる。例えば、抽出した水素を、燃料電池のアノードに対して燃料ガスとして供給することとができる。

【0041】

以上のように構成された水素抽出装置 20 によれば、金属ベース層 114 と金属被覆層 12 との間の金属拡散が抑制された水素透過膜 110 を用いているため、金属拡散に起因する水素抽出効率の低下を抑えることができる。また、水素抽出装置 20 の運転温度をより高く設定することが可能となるため、水素抽出の効率を向上させることができる。特に、水素含有ガスが一酸化炭素 (CO) を含む場合には、温度が低いほど水素透過膜は CO 被毒を受けやすくなるが、運転温度をより高く設定することにより、水素含有ガスが CO を含む場合にも、水素透過膜の CO 被毒を抑えることができる。

20

【0042】

なお、図 5 の水素抽出装置 20 は水素透過膜 110 を備えることとしたが、既述した本発明の実施の形態としての他の水素透過膜も同様に用いることができる。金属被覆層側にも大粒径層を設ける、あるいは金属被覆層側だけに大粒径層を設けるなど、異なる構成の水素透過膜を用いても、同様の効果を得ることができる。

【0043】

水素抽出装置 20 では、抽出水素部 24 側にパージガスを供給しているが、このようなパージガスの供給は行なわないこととしても良い。ただし、パージガスを供給することで、抽出水素部 24 側の水素濃度を低く保つことができ、水素抽出の効率を向上させることができる。水素抽出を促すために用いるパージガスは、水蒸気や窒素ガスなどを用いることができ、水素の供給を受ける水素消費装置に応じて適宜選択すれば良い。

30

【0044】

水素抽出装置 20 の形状は、種々の変形が可能である。さらに、水素含有ガス部 22 内に改質触媒を配設し、水素含有ガス部 22 に対して改質反応に供する燃料を供給して、改質反応で生じた水素を水素透過膜を用いて抽出することとしても良い。

【0045】

F. 水素透過膜を備える燃料電池：

既述した本発明の実施の形態としての水素透過膜を用いて、燃料電池を形成することができる。一例を図 6 に示す。図 6 は、水素透過膜 10 を備える燃料電池 30 の構成を模式的に表わす説明図である。燃料電池 30 は、電解質層 32 と、水素透過膜 10 と、セパレータ 36, 37 とを備えている。

40

【0046】

電解質層 32 は、プロトン伝導性を有する電解質により形成されている。例えばナフィオン（登録商標）膜などの固体高分子電解質や、 $BaCeO_3$ 、 $SrCeO_3$ 系のセラミックスプロトン伝導体である固体電解質により形成することができる。

【0047】

50

水素透過膜 10 は、電解質層 32 の一方の面上において、金属ベース層 14 が電解質層 32 と接するように配設されている。

【0048】

セパレータ 36, 37 は、電解質層 32 と水素透過膜 10 とを積層した構造を、両側から挟持している。水素透過膜 10 の金属被覆層 12 側と接するセパレータ 36 は、金属被覆層 12 と接する側の表面に、酸化ガスが通過する流路を形成するための凹凸形状を有している。同様に、電解質層 32 と接するセパレータ 37 は、電解質層 32 と接する側の表面に、燃料ガスが通過する流路を形成するための凹凸形状を有している。これらセパレータ 36, 37 は、電子伝導性とガス不透過性を有する材料によって形成することができ、例えば金属材料や炭素材料によって形成することができる。

10

【0049】

なお、図 6 では記載を省略したが、燃料電池 30 には、必要に応じてさらに触媒を設けることとすればよい。例えば、水素透過膜 10 とセパレータ 36 との間や、電解質層 32 とセパレータ 37 との間などに、触媒層を設ければよい。あるいは、水素透過膜 10 と電解質層 32 との間に触媒層を設けても良い。触媒としては、例えば白金 (Pt) 系の貴金属触媒 (白金、ロジウム、ルテニウム白金系貴金属を含む触媒) を用いることができる。

【0050】

以上のように構成された燃料電池 30 によれば、金属ベース層 14 と金属被覆層 12 との間の金属拡散が抑制された水素透過膜 10 を用いているため、金属拡散に起因する水素透過性能の低下を抑えることができる。したがって、電池性能の低下を抑えることができる。また、燃料電池 30 の運転温度をより高く設定することが可能となるため、発電効率を向上させることができる。

20

【0051】

なお、図 6 では電解質層 32 のカソード側表面上に水素透過膜 10 を配設したが、水素透過膜 10 を、電解質層 32 のアノード側表面上に配設しても良い。この場合には、金属被覆層 12 がセパレータ 37 と接するように配置すればよい。あるいは、電解質層 32 のアノード側表面とカソード側表面の両方に、それぞれ水素透過膜 10 を配設することとしても良い。

【0052】

また、電解質層 32 の 2 つの表面の内、一方には水素透過膜 10 を配設し、他方には金属被覆層 12 と同様の Pd 含有層を設けることとしても良い。V、Nb、Ta 等の 5 族元素は、Pd に比べて水素透過性能に優れるものの、水素透過膜表面で水素分子を水素原子に分離する活性が Pd よりも劣る。そのため、V、Nb、Ta の少なくとも一種の金属を含む金属ベース層上に Pd 含有層を設けて水素透過膜を形成することは、水素透過膜全体の性能を向上させることができて望ましい。このような水素透過膜を、電解質層 32 の少なくともいずれかの面上に形成することで、水素透過膜における金属拡散を防止して既述した効果を得ることができる。

30

【0053】

電解質層 32 を固体高分子電解質で形成する場合には、電解質層 32 の両側に水素透過膜 10 を配設する、あるいは一方だけに配設する場合には他方にも Pd 含有膜などの緻密膜を配設することとすれば、固体高分子電解質の乾燥を防ぐという効果も得られる。したがって、燃料電池の運転温度を上昇させても、固体高分子の乾燥に起因して電池性能が低下してしまうことがない。

40

【0054】

また、電解質層 32 を固体電解質で形成する場合には、電解質層 32 の少なくとも一方の面側に設けた水素透過膜 10 によって固体電解質を支持することで、電解質層 32 をより薄型化しても電解質膜の強度を維持することが可能となる。固体電解質を薄型化することで、電解質層 32 におけるプロトン伝導効率を向上させることができ、電池性能を向上させることができる。

【0055】

50

上記した説明では、水素透過膜10を用いたが、本発明の実施の形態の他の水素透過膜を同様に用いることとしても良い。また、図6には単セルの様子が示されているが、燃料電池は、必要に応じて複数の単セルを積層してスタック構造を形成することとすればよい。

【0056】

【実施例】

実施例の水素透過膜および比較例の水素透過膜を作製し、水素透過性能が低下する様子を比較した。作製した実施例および比較例の水素透過膜の構成を、図7にまとめて示す。なお、実施例および比較例の水素透過膜は、水素透過膜110と同様に、金属ベース層の2つの表面それぞれの近傍において大粒径層を備えると共に、金属ベース層の両面上に金属被覆層を備えている。

10

【0057】

図7に示すように実施例と比較例の水素透過膜は、いずれも、金属ベース層をバナジウム(V)によって形成した。これらの金属ベース層は、冷間圧延により、厚さが $125\mu\text{m}$ となるように形成した。実施例の水素透過膜のみ、金属ベース層の両方の表面近傍の領域に大粒径層を形成した。大粒径層は、V箔の表面にレーザ照射することにより形成した。

【0058】

実施例の金属ベース層で、大粒径層(表層部)と小粒径層(中心部)のそれぞれにおいて金属結晶粒径を測定した。金属結晶粒径は、金属ベース層に対してエッチング処理を施した後に、走査型電子顕微鏡(SEM)を用いて観察することにより測定した。大粒径層における平均粒径(表層平均粒径)と小粒径層における平均粒径(中心部平均粒径)を、図7に示す。また、比較例の水素透過膜の金属ベース層(V箔)における平均粒径(全体平均粒径)を測定した結果を、図7に併せて示す。表層平均粒径は $22.3 \pm 1.8\mu\text{m}$ 、中心部平均粒径は $15.4 \pm 1.5\mu\text{m}$ 、全体平均粒径は $15.5 \pm 1.7\mu\text{m}$ であった。なお、「 \pm 」の後の値は、粒径のばらつきを表わしている。

20

【0059】

上記金属ベース層を形成すると、その表面を研磨して酸化層を取り除いた後に、金属ベース層上にメッキ処理によって金属被覆層をさらに形成した。図7に示すように、実施例と比較例の水素透過膜のいずれにおいても、金属被覆層はパラジウム(Pd)によって形成しており、その厚さは $0.8\mu\text{m}$ とした。

【0060】

上記のように作製した実施例および比較例の水素透過膜を用いて、図5と同様の水素抽出装置を作製し、水素透過率を調べた。水素抽出を行なった際の条件を以下に示す。

30

【0061】

(1) 水素含有ガス：

H₂ガス；

流量 $1\text{NL}/\text{min}$ ；

(2) パージガス：

N₂ガス；

流量 $1\text{NL}/\text{min}$ ；

(3) 水素抽出装置の温度は 500°C ；

40

なお、上記流量単位 NL/min は、気体の体積を標準状態(0°C 、 1atm)での体積に換算して表わしたものである。

【0062】

パージガス側に抽出された水素量を測定し、水素透過率を算出した。実施例と比較例のそれぞれについて、水素透過の動作を開始した直後(初期)と、1.5時間経過後とにおいて、水素透過率を求めた結果を図8に示す。図8では、比較例の水素透過膜の初期における水素透過率を100として、各々の水素透過率を相対的な値で表わした結果を示している。

【0063】

図8に示すように、初期の値は、実施例と比較例の水素透過膜は共にほぼ同程度の水素透

50

過率を示した。1. 5時間経過後には、実施例の水素透過膜では値90までの低下であったのに対し、比較例の水素透過膜では値77にまで水素透過率が低下した。

【図面の簡単な説明】

【図1】本発明の実施例としての水素透過膜10の構成の概略を現わす説明図である。

【図2】水素透過膜10の製造方法を表わす工程図である。

【図3】水素透過膜110の構成を模式的に表わす説明図である。

【図4】水素透過膜210の構成を模式的に表わす説明図である。

【図5】水素抽出装置20の構成の概略を示す説明図である。

【図6】燃料電池30の構成を模式的に表わす説明図である。

【図7】実施例および比較例の水素透過膜の構成を示す説明図である。

【図8】水素透過性能が低下する様子を比較した説明図である。

【符号の説明】

10, 110, 210…水素透過膜

12, 212…金属被覆層

14, 114…金属ベース層

16, 216…大粒径層

18, 218…小粒径層

20…水素抽出装置

22…水素含有ガス部

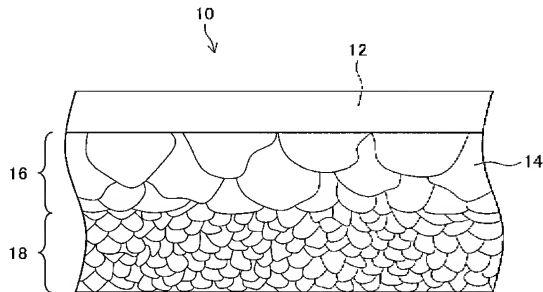
24…抽出水素部

30…燃料電池

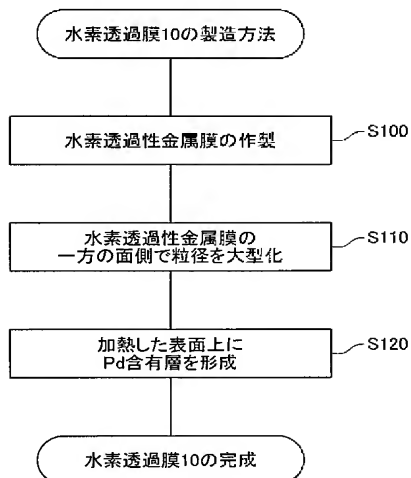
32…電解質層

36, 37…セパレータ

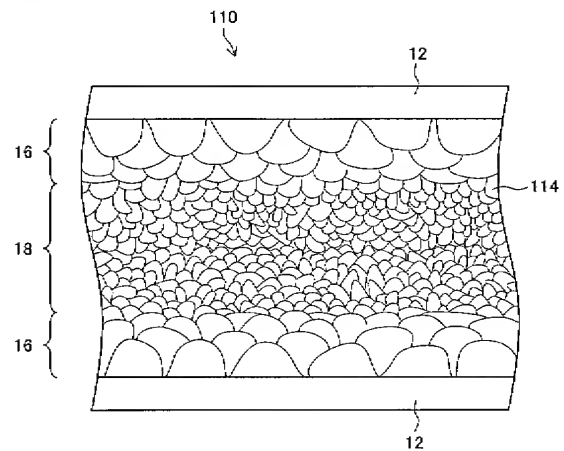
【図1】



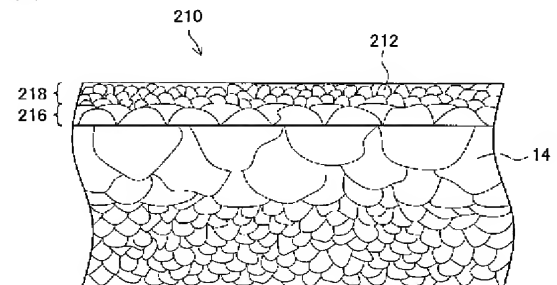
【図2】



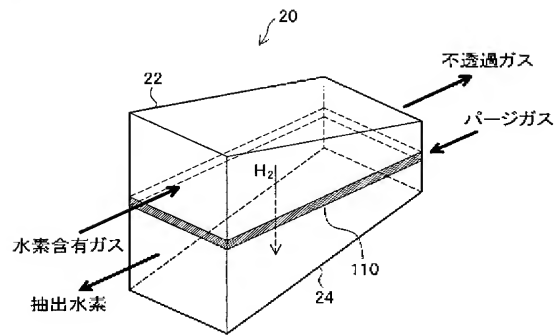
【図3】



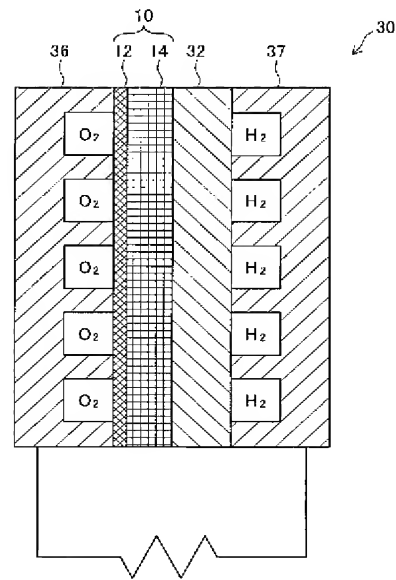
【図4】



【図 5】



【図 6】



【図 7】

	金属ベース層	表層平均粒径	中心部平均粒径	全体平均粒径	金属被覆層
実施例	V 125 μ m	223 \pm 1.8 μ m	15.4 \pm 1.5 μ m	—	Pd 0.8 μ m
比較例	V 125 μ m	—	—	15.5 \pm 1.7 μ m	Pd 0.8 μ m

【図 8】

水素透過率(比較例の初期性能を100とした相対値)

	初期	1.5時間後
実施例	98	90
比較例	100	77

フロントページの続き(51)Int. Cl. ⁷

// H 0 1 M 8/10

H 0 1 M 8/12

F I

H 0 1 M 8/10

H 0 1 M 8/12

テーマコード (参考)

JAPANESE

[JP,2004-344731,A]

CLAIMS DETAILED DESCRIPTION TECHNICAL
FIELD PRIOR ART EFFECT OF THE INVENTION
TECHNICAL PROBLEM EXAMPLE DESCRIPTION OF
DRAWINGS DRAWINGS

[Translation done.]

* NOTICES *

JPO and INPIT are not responsible for
 any
 damages caused by the use of this
 translation.

- 1.This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
- 2.**** shows the word which can not be translated.
- 3.In the drawings, any words are not translated.

DETAILED DESCRIPTION

[Detailed Description of the Invention]

[0001]

[Field of the Invention]

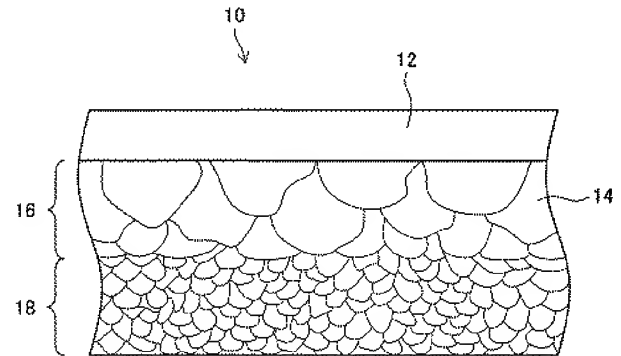
This invention relates to the hydrogen permeable film which penetrates hydrogen selectively.

[0002]

[Description of the Prior Art]

In order to extract hydrogen from hydrogen containing gas, the hydrogen permeable film provided with the layer containing hydrogen permeability metal, such as palladium (Pd), has been used conventionally. In the patent documents 1, the hydrogen permeable film of five layer systems which provided the hydrogen permeability covering metal layer containing Pd etc. in both sides of the hydrogen permeability base metallic layer which comprises vanadium (V) etc. via the hydrogen permeability interlayer is indicated. In the hydrogen permeable film indicated by the

Drawing selection **Representative draw**



[Translation done.]

patent documents 1, hydrogen permeability is prevented from a covering metal being spread in a base metallic layer, and falling by providing a hydrogen permeability interlayer.

[0003]

[Patent documents 1]

JP,7-185277,A

[0004]

[Problem(s) to be Solved by the Invention]

However, the above-mentioned hydrogen permeability interlayer was formed with the inorganic oxide or the inorganic nitride, and since hydrogen permeability and hydrogen selectivity were low compared with a covering metal or a base metal, he may have become insufficient [the performance of the whole hydrogen permeable film]. Since the difference of the coefficient of thermal expansion of the material which constitutes a hydrogen permeability interlayer, and a covering metal and a base metal was large, at the time of the deactivation of a device provided with a hydrogen permeable film, etc., the structural damage resulting from the difference of a coefficient of thermal expansion arose, and endurance may have been spoiled.

[0005]

This invention is made in order to solve the conventional technical problem mentioned above, and it stops that diffusion arises between the metal layers which have hydrogen permeability, without being accompanied by the degradation of the whole hydrogen permeable film, and an object of this invention is to raise the endurance of a hydrogen permeable film.

[0006]

[The means for solving a technical problem, and its operation and effect]

To achieve the above objects, this invention is a hydrogen permeable film which makes hydrogen penetrate selectively, The metallic base layer containing at least a kind of metal of vanadium (V), niobium (Nb), and tantalum (Ta), Metal coating layers which are contacted and formed on at least one field of said metallic base layer, and contain palladium (Pd)

Preparation,

Let it be a gist to form the particle diameter of a metallic crystal greatly compared with other fields except this surface field in at least one layer of said metallic base layer and said metal coating layers in the surface field near [in contact with the layer of another side] the contact surface.

[0007]

According to the hydrogen permeable film of this invention

constituted as mentioned above, in at least one layer of a metallic base layer and metal coating layers, in the surface field near [in contact with the layer of another side] the contact surface. Since the particle diameter of the metallic crystal is greatly formed compared with other fields except this surface field, the metal diffusion between a metallic base layer and metal coating layers can be suppressed. Therefore, the degradation of the hydrogen permeable film resulting from metal diffusion advancing can be prevented. According to this invention, the metallic crystal particle diameter in a metal layer is changed, metal diffusion is suppressed, and since it is not necessary to provide the layer which comprises a dissimilar material, neither the fall of hydrogen permeation performance nor a durable fall is caused.

[0008]

In a hydrogen permeable film of this invention,
In a surface field near [which contacts a layer of another side on both sides of said metallic base layer which touches mutually, and said metal coating layers] the contact surface, it is good also as particle diameter of a metallic crystal being greatly formed compared with other fields except this surface field.

[0009]

If it has such composition, metal counter diffusion can be more effectively prevented from advancing between a metallic base layer and metal coating layers.

[0010]

In a hydrogen permeable film of this invention, it is good also as said metal coating layers being formed on a field of both said metallic base layers.

[0011]

By forming metal coating layers on a field of both metallic base layers, a hydrogen permeable film with high hydrogen extraction efficiency can be obtained, and it can suppress effectively that metal diffusion advances in a hydrogen permeable film with such high hydrogen extraction efficiency.

[0012]

This invention can be realized with gestalten, such as a hydrogen separator which could be realized with various gestalten other than the above, for example, used a manufacturing method of a hydrogen permeable film, and a hydrogen permeable film, or a fuel cell using a hydrogen permeable film.

[0013]

[Embodiment of the Invention]

Next, an embodiment of the invention is described in following order.

A. Composition of the hydrogen permeable film 10 :

B. Manufacturing method of the hydrogen permeable film 10 :

C. EFFECT OF THE INVENTION. :

D. Modification of the hydrogen permeable film 10 :

E. Hydrogen extraction apparatus provided with a hydrogen permeable film :

F. Fuel cell provided with a hydrogen permeable film :

[0014]

A. Composition of the hydrogen permeable film 10 :

Drawing 1 is an explanatory view showing the outline of the composition of the hydrogen permeable film 10 as an embodiment of the invention. The situation of the section of the hydrogen permeable film 10 is expressed with drawing 1.

The hydrogen permeable film 10 is provided with the metallic base layer 14 and the metal coating layers 12.

[0015]

The metal coating layers 12 are formed with the metal containing Pd, such as palladium (Pd) or a palladium alloy.

[0016]

The metallic base layer 14 is formed with the metal containing at least a kind of metal of vanadium (V), niobium (Nb), and tantalum (Ta). This metallic base layer 14 is provided with the large diameter layer 16 and the small particle diameter layer 18. Compared with the small particle diameter layer 18 in the field distant from the contact surface with the metal coating layers 12, the particle diameter (mean particle diameter) of a metallic crystal is larger, and the large diameter layer 16 formed in the contact surface side with the metal coating layers 12 is formed. At drawing 1, signs that the particle diameter of the metallic crystal differs are typically expressed with each class.

[0017]

When hydrogen penetrates the hydrogen permeable film 10, it is thought that it penetrates in the state of a hydrogen atom. That is, if hydrogen containing gas is supplied on the metal coating layers 12 of the hydrogen permeable film 10, the hydrogen content child in hydrogen containing gas is considered that the hydrogen atom which dissociated and dissociated to two hydrogen atoms in the metal coating layers 12 penetrates the inside of the metal coating layers 12 and the metallic base layer 14.

[0018]

B. Manufacturing method of the hydrogen permeable film

10 :

Drawing 2 is process drawing showing the manufacturing method of the hydrogen permeable film 10. When manufacturing the hydrogen permeable film 10, the hydrogen permeability metal membrane first formed with the metal containing at least a kind of metal of vanadium (V), niobium (Nb), and tantalum (Ta) is produced (Step S100). What is necessary is just to produce a hydrogen permeability metal membrane with cold rolling, for example. Cold rolling is a rolling process performed at low temperature, such as ordinary temperature, and, thereby, the metal membrane whose particle diameter of the metallic crystal corresponding to the small particle diameter layer 18 is comparatively small can be formed. The thickness of the hydrogen permeability metal membrane formed at Step S100 can be 25-150 micrometers, for example.

[0019]

Next, in the hydrogen permeability metal membrane produced at Step S100, processing which enlarges more the metallic crystal particle diameter by the side of the field of one of these is performed (Step S110). Only the surface field near the surface can be locally heated by specifically performing laser radiation to the field which should make large the particle diameter of a hydrogen permeability metal membrane (what is called laser annealing), and metallic crystal particle diameter can be enlarged. Processing which enlarges one metallic crystal particle diameter of a hydrogen permeability metal membrane is not restricted to laser annealing, and if only the neighborhood of the surface can be locally heated even to the temperature a crystal grain can grow up to be, it is good. By heating to a predetermined temperature requirement lower than melting temperature, metal advances single crystal-ization inside and can enlarge metallic crystal particle diameter. For example, it is good also as making a heating element momentarily touched with a field to make greatly the metallic crystal particle diameter of a hydrogen permeability metal membrane. By performing processing which enlarges metallic crystal particle diameter, the neighborhood of the processed field serves as the large diameter layer 16, and a hydrogen permeability metal membrane serves as the metallic base layer 14 provided with the large diameter layer 16 and the small particle diameter layer 18. The large diameter layer 16 formed at Step S110 can be several micrometers - tens of micrometers, for example.

[0020]

After performing processing which enlarges metallic crystal

particle diameter at Step S110, Pd contained layer used as the metal coating layers 12 is formed on the field which performed this processing (Step S120), and the hydrogen permeable film 10 is completed. Pd contained layer can be formed with plating treatment, such as electroless deposition and electrolytic plating, or PVD, or a CVD method, for example. The thickness of the Pd layer formed at Step S120 can be 0.1-1 micrometer, for example.

[0021]

C. EFFECT OF THE INVENTION. :

According to the hydrogen permeable film 10 of this embodiment constituted as mentioned above, in the metallic base layer 14, since metallic crystal particle diameter has provided the larger layer near the contact surface with the metal coating layers 12, the metal diffusion between the metallic base layer 14 and the metal coating layers 12 can be suppressed. Therefore, the degradation of the hydrogen permeable film resulting from metal diffusion advancing can be prevented.

[0022]

Diffusion of the dissimilar metal within a metal layer is made high [the rate performed along the grain boundary of a metallic crystal]. Therefore, it is thought that it can suppress that the metal which constitutes the metal coating layers 12 from forming the large diameter layer 16 with low grain boundary density is spread in the metallic base layer 14 near the contact surface with the metal coating layers 12.

[0023]

Not only a dissimilar metal but when hydrogen penetrates the inside of hydrogen permeability metal, it is thought that the rate of the penetration along a metallic crystal grain boundary is high, and hydrogen permeation performance improves, so that metallic crystal particle diameter is small. The intensity of a metal layer improves, so that metallic crystal particle diameter is generally small. In the hydrogen permeable film 10 of this embodiment, since the large diameter layer 16 is formed only in the field to which the surface was restricted, the fall of hydrogen permeation performance or intensity can be suppressed as the hydrogen permeable film 10 whole.

[0024]

In the hydrogen permeable film 10, since content metal has prevented metal diffusion by changing metallic crystal particle diameter within the same homogeneous metal layer, unlike the case where make the layer which comprises the material of other type intervene, and metal diffusion is suppressed, decline in hydrogen extraction efficiency can be

prevented. There is no possibility that it will originate in the difference of the coefficient of thermal expansion of each member, and structural damage will arise like [in the case of making the layer which comprises the material of other type intervene, and preventing metal diffusion]. A manufacturing process can be simplified compared with the case where the layer which comprises the material of other type is formed separately.

[0025]

Generally, metal diffusion happens easily so that temperature is high, but it becomes possible by forming the large diameter layer 16 like this embodiment, and preventing metal diffusion to use the hydrogen permeable film 10 at a higher temperature. There is a desirable temperature requirement where higher hydrogen permeability is demonstrated in the hydrogen permeable film 10, and hydrogen permeation performance falls, so that temperature becomes low rather than such a temperature requirement. For example, in order to realize sufficient hydrogen permeability in Pd, it is desirable to carry out temperature up to not less than 300 **, and to use for it. According to the hydrogen permeable film 10 of this embodiment, hydrogen permeability becomes possible [using the hydrogen permeable film 10 in the temperature requirement which becomes high] more, suppressing metal diffusion. Since the operating temperature limit of the hydrogen permeable film 10 spreads by the ability to use the hydrogen permeable film 10 at a higher temperature, it becomes possible to be stabilized, even if it becomes difficult to receive the influence by a temperature change and carries out a temperature change, and to perform hydrogen permeation.

[0026]

D. Modification of the hydrogen permeable film 10 :

(D-1) Hydrogen permeable film 110 :

Drawing 3 is an explanatory view which expresses typically the composition of the hydrogen permeable film 110 which is a modification of the hydrogen permeable film 10.

Drawing 3 as well as drawing 1 expresses the situation of the section of a hydrogen permeable film, and gives the same reference number to the component which is common in drawing 1.

[0027]

The hydrogen permeable film 110 of drawing 3 was replaced with the metallic base layer 14, and is provided with the metallic base layer 114. This metallic base layer

114 is formed like the metallic base layer 14 with the metal containing at least a kind of metal of V, Nb, and Ta. The small particle diameter layer 18 is formed in the middle of this metallic base layer 114, the small particle diameter layer 18 is pinched and the large diameter layer 16 is formed near the surface of both sides. On the two surfaces 16 of the metallic base layer 114, i.e., two large diameter layers, the metal coating layers 12 are formed, respectively.

[0028]

When making the hydrogen permeable film 110 penetrate hydrogen and hydrogen containing gas is supplied on one metal coating layers 12 of the hydrogen permeable film 110, the hydrogen content child in hydrogen containing gas, The hydrogen atom which dissociated and dissociated to two hydrogen atoms in these metal coating layers 12 penetrates the inside of the metal coating layers 12 and the metallic base layer 14. And every two hydrogen atoms which reached the metal coating layers 12 of another side turn into a hydrogen content child unitedly, and are emitted out of the hydrogen permeable film 110. Thus, it is thought that extraction of hydrogen is performed by the hydrogen permeable film 110.

[0029]

What is necessary is just to perform processing for enlarging the diameter of metal grains to both sides of a hydrogen permeability metal membrane at the process corresponding to Step S110 in the same manufacturing process as drawing 2, when manufacturing the hydrogen permeable film 110.

And what is necessary is just to form Pd contained layer on both sides of a hydrogen permeability metal membrane in Step S120.

[0030]

According to such a hydrogen permeable film 110, in the metallic base layer 114, since the large diameter layer 16 is formed near the contact surface with the metal coating layers 12, the same effect as the hydrogen permeable film 10 can be done so.

[0031]

(D-2) Hydrogen permeable film 210 :

Drawing 4 is an explanatory view which expresses typically the composition of the hydrogen permeable film 210 which is a modification of the hydrogen permeable film 10.

Drawing 4 as well as drawing 1 expresses the situation of the section of a hydrogen permeable film, and gives the same reference number to the component which is common in drawing 1.

[0032]

The hydrogen permeable film 210 of drawing 4 was replaced with the metal coating layers 12, and is provided with the metal coating layers 212. These metal coating layers 212 are formed like the metal coating layers 12 with the metal containing Pd. In the metal coating layers 212, the large diameter layer 216 is formed in the contact surface side with the metallic base layer 14, and the small particle diameter layer 218 is formed in the contact surface and the left side.

[0033]

What is necessary is just to form Pd contained layer from which metallic crystal particle diameter differs one by one at the process corresponding to Step S120 in the same manufacturing process as drawing 2, when manufacturing the hydrogen permeable film 210. Concrete for example, thin Pd contained layer is formed by plating treatment etc. on the metallic base layer 14, this thin Pd contained layer is heated, and metallic crystal particle diameter is made to enlarge. And what is necessary is to form Pd contained layer by plating treatment etc. further on Pd contained layer which made this particle diameter enlarge, and just to consider it as the metal coating layers 212 as a whole.

[0034]

According to such a hydrogen permeable film 210, in the metal coating layers 212, since the large diameter layer 216 is formed near the contact surface with the metallic base layer 14, the metal diffusion from the metallic base layer 14 to the metal coating layers 212 can be controlled. Therefore, the effect by controlling metal diffusion can be acquired like the hydrogen permeable film 10.

[0035]

Here, in the hydrogen permeable film 210, since the metallic base layer 14 provided with the large diameter layer 16 and the small particle diameter layer 18 is used, the metal diffusion from the metal coating layers 212 to the metallic base layer 14 is also controlled. Thus, in both a metallic base layer and metal coating layers, the effect of suppressing metal diffusion as the whole hydrogen permeable film can be heightened more by providing a large diameter layer near the contact surface. The metallic base layer to which it replaces with the metallic base layer 14, and particle diameter changes from a uniform layer may be used, and the effect which controls metal diffusion can be acquired by forming the metal coating layers 212 which are provided with the large diameter layer 216 and the small particle

diameter layer 218 also in such a case. Like the hydrogen permeable film 110, when providing metal coating layers on the surface of both metallic base layers, it is desirable to form a large diameter layer near the contact surface in both metal coating layers.

[0036]

Although the large diameter layer was formed by heating the once formed metal layer in the embodiment of the invention mentioned already, if the larger layer of particle diameter and a smaller layer can be formed, it is good also as forming a large diameter layer and a small particle diameter layer by different methods other than heating.

[0037]

E. Hydrogen extraction apparatus provided with a hydrogen permeable film :

Hydrogen extraction apparatus can be formed using the hydrogen permeable film as an embodiment of the invention mentioned already. An example is shown in drawing 5.

Drawing 5 is an explanatory view showing the outline of the composition of the hydrogen extraction apparatus 20 provided with the hydrogen permeable film 110. In the hydrogen extraction apparatus 20, the hydrogen containing gas part 22 is formed in one field side of the hydrogen permeable film 110, and the extracted water matter part 24 is formed in the field side of another side. These hydrogen containing gas part 22 and the extracted water matter part 24 are formed as space through which gas can pass.

[0038]

Hydrogen containing gas is supplied to the hydrogen containing gas part 22 from the exterior. When the supplied hydrogen containing gas passes through the inside of the hydrogen containing gas part 22, extraction of hydrogen is performed by the hydrogen permeable film 110 from hydrogen containing gas to the extracted water matter part 24 side. The remaining gas (unpenetrated gas) by which hydrogen was extracted is discharged from the hydrogen containing gas part 22 outside.

[0039]

Predetermined purge gas is supplied to the extracted water matter part 24 from the outside. This purge gas is gas with sufficiently low hydrogen concentration, and is supplying such purge gas, and the discharge to the exterior of the transmitted extracted water matter is urged to it.

[0040]

The hydrogen extracted using the hydrogen extraction apparatus 20 becomes possible [using with a predetermined

hydrogen consuming device]. For example, it can perform supplying the extracted hydrogen as fuel gas to the anode of a fuel cell.

[0041]

Since the hydrogen permeable film 110 in which the metal diffusion between the metallic base layer 114 and the metal coating layers 12 was controlled is used according to the hydrogen extraction apparatus 20 constituted as mentioned above, decline in the hydrogen extraction efficiency resulting from metal diffusion can be suppressed. Since it becomes possible to set up the operating temperature of the hydrogen extraction apparatus 20 more highly, the efficiency of hydrogen extraction can be raised. When hydrogen containing gas contains carbon monoxide (CO) especially, a hydrogen permeable film becomes easy to receive CO poisoning so that temperature is low, but also when hydrogen containing gas contains CO by setting up an operating temperature more highly, CO poisoning of a hydrogen permeable film can be stopped.

[0042]

Although the hydrogen extraction apparatus 20 of drawing 5 decided to have the hydrogen permeable film 110, other hydrogen permeable films as an embodiment of the invention mentioned already can be used similarly. The same effect can be acquired, even if a large diameter layer is provided also in the metal-coating-layers side or providing a large diameter layer only in the metal-coating-layers side etc. uses the hydrogen permeable film of composition of differing.

[0043]

In the hydrogen extraction apparatus 20, although purge gas is supplied to the extracted water matter part 24 side, it is good also as not performing supply of such purge gas. However, by supplying purge gas, the hydrogen concentration by the side of the extracted water matter part 24 can be kept low, and the efficiency of hydrogen extraction can be raised. A steam, nitrogen gas, etc. can be used for the purge gas used in order to urge hydrogen extraction, and it should just choose them suitably according to the hydrogen consuming device which receives supply of hydrogen.

[0044]

Various modification is possible for the shape of the hydrogen extraction apparatus 20. It is good also as extracting the hydrogen which allocated the reforming catalyst in the hydrogen containing gas part 22, supplied the fuel with which a reforming reaction is presented to the

hydrogen containing gas part 22, and was produced in the reforming reaction using a hydrogen permeable film.

[0045]

F. Fuel cell provided with a hydrogen permeable film :

A fuel cell can be formed using the hydrogen permeable film as an embodiment of the invention mentioned already.

An example is shown in drawing 6. Drawing 6 is an explanatory view which expresses typically the composition of the fuel cell 30 provided with the hydrogen permeable film 10. The fuel cell 30 is provided with the following.

Electrolyte layer 32.

Hydrogen permeable film 10.

Separators 36 and 37.

[0046]

The electrolyte layer 32 is formed with the electrolyte which has proton conductivity. For example, it can form with solid polymer electrolytes, such as the Nafion (registered trademark) film, and the solid electrolyte which is the ceramic proton conductors of BaCeO_3 and a SrCeO_3

system.

[0047]

On one field of the electrolyte layer 32, the hydrogen permeable film 10 is allocated so that the metallic base layer 14 may touch the electrolyte layer 32.

[0048]

The separators 36 and 37 are pinching the structure which laminated the electrolyte layer 32 and the hydrogen permeable film 10 from both sides. The separator 36 which touches the metal-coating-layers 12 side of the hydrogen permeable film 10 has the uneven shape for forming the channel through which oxidizing gas passes in the surface of the side which touches the metal coating layers 12.

Similarly, the separator 37 which touches the electrolyte layer 32 has the uneven shape for forming the channel through which fuel gas passes in the surface of the side which touches the electrolyte layer 32. These separators 36 and 37 can be formed with the material which has electron conductivity and gas impermeability, for example, can be formed with a metallic material or a carbon material.

[0049]

What is necessary is just to use the fuel cell 30 with establishing a catalyst further if needed, although the statement was omitted in drawing 6. For example, what is necessary is just to provide a catalyst bed between the hydrogen permeable film 10 and the separator 36, between

the electrolyte layer 32 and the separator 37, etc. Or a catalyst bed may be provided between the hydrogen permeable film 10 and the electrolyte layer 32. As a catalyst, the precious metal catalyst (catalyst containing platinum, rhodium, and the ruthenium platinum system precious metals) of a platinum (Pt) system can be used, for example.

[0050]

Since the hydrogen permeable film 10 in which the metal diffusion between the metallic base layer 14 and the metal coating layers 12 was controlled is used according to the fuel cell 30 constituted as mentioned above, the fall of the hydrogen permeation performance resulting from metal diffusion can be suppressed. Therefore, the fall of battery capacity can be suppressed. Since it becomes possible to set up the operating temperature of the fuel cell 30 more highly, generation efficiency can be raised.

[0051]

Although the hydrogen permeable film 10 was allocated on the cathode side surface of the electrolyte layer 32 in drawing 6, the hydrogen permeable film 10 may be allocated on the anode side surface of the electrolyte layer 32. In this case, what is necessary is just to arrange so that the metal coating layers 12 may touch the separator 37. Or it is good also as allocating the hydrogen permeable film 10 in both the anode side surface of the electrolyte layer 32, and a cathode side surface, respectively.

[0052]

The hydrogen permeable film 10 is allocated in one side between the two surfaces of the electrolyte layer 32, and it is good for another side also as providing the metal coating layers 12 and same Pd contained layer. Although five group elements, such as V, Nb, and Ta, are excellent in hydrogen permeation performance compared with Pd, they are inferior to Pd in the activity which divides a hydrogen content child into a hydrogen atom on the hydrogen permeable film surface. Therefore, providing Pd contained layer and forming a hydrogen permeable film on the metallic base layer containing at least a kind of metal of V, Nb, and Ta, can raise the performance of the whole hydrogen permeable film, and it is desirable. The effect which prevented and mentioned already metal diffusion [in / for such a hydrogen permeable film / a hydrogen permeable film] by the thing of the electrolyte layer 32 formed on one of fields at least can be acquired.

[0053]

If it allocates the hydrogen permeable film 10 in the both sides of the electrolyte layer 32 in forming the electrolyte

layer 32 with a solid polymer electrolyte, or it supposes that precise films, such as Pd content film, are allocated also in another side in allocating only in one side, the effect of preventing desiccation of a solid polymer electrolyte will also be acquired. Therefore, even if it raises the operating temperature of a fuel cell, it originates in desiccation of a solid polymer and battery capacity does not fall.

[0054]

In forming the electrolyte layer 32 with a solid electrolyte, even if it slims down the electrolyte layer 32 more, it becomes possible to maintain the intensity of an electrolyte membrane by supporting a solid electrolyte with the hydrogen permeable film 10 provided in at least one field side of the electrolyte layer 32. By slimming down a solid electrolyte, the proton conduction efficiency in the electrolyte layer 32 can be raised, and battery capacity can be raised.

[0055]

Although the hydrogen permeable film 10 was used in the above-mentioned explanation, it is good also as using similarly other hydrogen permeable films of an embodiment of the invention. What is necessary is just to suppose a fuel cell that two or more single cells are laminated if needed, and stack structure is formed, although the situation of the single cell is shown in drawing 6.

[0056]

[Example]

The hydrogen permeable film of an example and the hydrogen permeable film of the comparative example were produced, and signs that hydrogen permeation performance fell were compared. The composition of the hydrogen permeable film of the example and comparative example which were produced is summarized to drawing 7, and is shown. Like the hydrogen permeable film 110, [near each of two surfaces of a metallic base layer], the hydrogen permeable film of an example and a comparative example is provided with a large diameter layer, and it is provided with metal coating layers on both sides of a metallic base layer.

[0057]

As shown in drawing 7, each hydrogen permeable film of an example and a comparative example formed the metallic base layer by vanadium (V). With cold rolling, these metallic base layers were formed so that thickness might be set to 125 micrometers. Only the hydrogen permeable film of the example formed the large diameter layer in the field near the surface of both metallic base layers. The large

diameter layer was formed in the surface of V foil by carrying out laser radiation.

[0058]

By the metallic base layer of the example, metallic crystal particle diameter was measured in each of a large diameter layer (layer part) and a small particle diameter layer (central part). Metallic crystal particle diameter was measured by using and observing a scanning electron microscope (SEM), after performing an etching process to a metallic base layer. The mean particle diameter (surface mean particle diameter) in a large diameter layer and the mean particle diameter (central part mean particle diameter) in a small particle diameter layer are shown in drawing 7. The result of having measured the mean particle diameter (whole mean particle diameter) in the metallic base layer (V foil) of the hydrogen permeable film of a comparative example is combined with drawing 7, and is shown. As for surface mean particle diameter, $15.4^{**}1.5$ micrometers and the whole mean particle diameter of $22.3^{**}1.8$ micrometers and central part mean particle diameter were $15.5^{**}1.7$ micrometers. The value after "***" expresses dispersion in particle diameter.

[0059]

When the above-mentioned metallic base layer was formed, after grinding the surface and removing an oxidizing zone, metal coating layers were further formed by plating treatment on the metallic base layer. As shown in drawing 7, also in any of the hydrogen permeable film of an example and a comparative example, metal coating layers were formed by palladium (Pd), and the thickness was 0.8 micrometer.

[0060]

Using the hydrogen permeable film of the example and comparative example which were produced as mentioned above, the same hydrogen extraction apparatus as drawing 5 was produced, and the rate of hydrogen permeation was investigated. The conditions at the time of performing hydrogen extraction are shown below.

[0061]

(1) Hydrogen containing gas :

H₂ gas;

Flow 1 NL/min :

(2) Purge gas :

N₂ gas;

Flow 1 NL/min :

(3) The temperature of hydrogen extraction apparatus is 500

**.;

Above-mentioned flow unit NL/min converts gaseous volume into the volume in a normal condition (0 **, 1atm), and expresses it.

[0062]

The hydrogen quantity extracted at the purge gas side was measured, and the rate of hydrogen permeation was computed. The result of having asked for the rate of hydrogen permeation about each of an example and a comparative example after 1.5-hour progress immediately after starting operation of hydrogen permeation (first stage) is shown in drawing 8. By drawing 8, the rate of hydrogen permeation in the early stages of the hydrogen permeable film of a comparative example is set to 100, and the result of having expressed each rate of hydrogen permeation with the relative value is shown.

[0063]

As shown in drawing 8, the early value showed the rate of hydrogen permeation in which the hydrogen permeable film of an example and a comparative example is both almost comparable. After 1.5-hour progress, the rate of hydrogen permeation fell even to the value 77 with the hydrogen permeable film of the comparative example to having been the fall to the value 90 in the hydrogen permeable film of the example.

[Brief Description of the Drawings]

[Drawing 1] It is an explanatory view showing the outline of the composition of the hydrogen permeable film 10 as an example of this invention.

[Drawing 2] It is process drawing showing the manufacturing method of the hydrogen permeable film 10.

[Drawing 3] It is an explanatory view which expresses the composition of the hydrogen permeable film 110 typically.

[Drawing 4] It is an explanatory view which expresses the composition of the hydrogen permeable film 210 typically.

[Drawing 5] It is an explanatory view showing the outline of the composition of the hydrogen extraction apparatus 20.

[Drawing 6] It is an explanatory view which expresses the composition of the fuel cell 30 typically.

[Drawing 7] It is an explanatory view showing the composition of the hydrogen permeable film of an example and a comparative example.

[Drawing 8] It is the explanatory view which compared signs that hydrogen permeation performance fell.

[Description of Notations]

10,110,210 -- Hydrogen permeable film

12,212 -- Metal coating layers

14,114 -- Metallic base layer
16,216 -- Large diameter layer
18,218 -- Smallness particle diameter layer
20 -- Hydrogen extraction apparatus
22 -- Hydrogen containing gas part
24 -- Extracted water matter part
30 -- Fuel cell
32 -- Electrolyte layer
36, 37 -- Separator

[Translation done.]

JAPANESE

[JP,2004-344731,A]

CLAIMS DETAILED DESCRIPTION TECHNICAL
FIELD PRIOR ART EFFECT OF THE INVENTION
TECHNICAL PROBLEM EXAMPLE DESCRIPTION OF
DRAWINGS DRAWINGS

[Translation done.]

* NOTICES *

JPO and INPIT are not responsible for
 any
 damages caused by the use of this
 translation.

- 1.This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
- 2.**** shows the word which can not be translated.
- 3.In the drawings, any words are not translated.

CLAIMS

[Claim(s)]

[Claim 1]

It is a hydrogen permeable film which makes hydrogen
 penetrate selectively,

A metallic base layer containing at least a kind of metal of
 vanadium (V), niobium (Nb), and tantalum (Ta),

Metal coating layers which are contacted and formed on at
 least one field of said metallic base layer, and contain
 palladium (Pd)

A preparation,

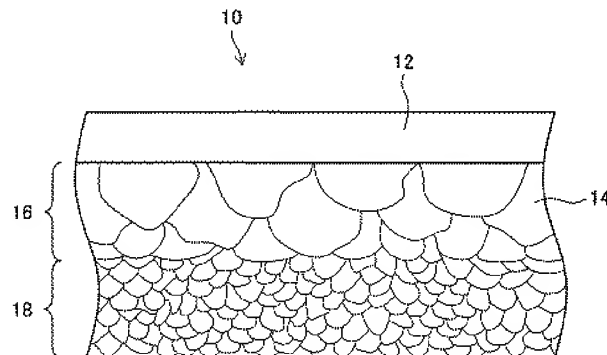
In at least one layer of said metallic base layer and said
 metal coating layers, particle diameter of a metallic crystal
 is greatly formed compared with other fields except this
 surface field in a surface field near [in contact with a layer
 of another side] the contact surface.

A hydrogen permeable film.

[Claim 2]

Drawing selection

Representative draw



[Translation done.]

It is the hydrogen permeable film according to claim 1,
On both sides of said metallic base layer which touches mutually, and said metal coating layers, particle diameter of a metallic crystal is greatly formed compared with other fields except this surface field in a surface field near [in contact with a layer of another side] the contact surface.
A hydrogen permeable film.

[Claim 3]

It is the hydrogen permeable film according to claim 1,
Said metal coating layers are formed on a field of both said metallic base layers.

A hydrogen permeable film.

[Claim 4]

It is a manufacturing method of a hydrogen permeable film which makes hydrogen penetrate selectively,

(a) A process of preparing a metallic base layer which contains a kind of metal of vanadium (V), niobium (Nb), and tantalum (Ta) at least,

(b) A process of enlarging particle diameter of a metallic crystal in a surface field near [at least one] the surface in said metallic base layer compared with other fields except said surface field,

(c) A process of forming metal coating layers containing palladium (Pd) on the surface which enlarged particle diameter of a metallic crystal at the aforementioned (b) process

A manufacturing method of preparation *****.

[Claim 5]

It is a manufacturing method of the hydrogen permeable film according to claim 4,

The aforementioned (b) process enlarges particle diameter of a metallic crystal by heating at least said one surface.

A manufacturing method of a hydrogen permeable film.

[Claim 6]

It is a manufacturing method of a hydrogen permeable film which makes hydrogen penetrate selectively,

(a) A process of preparing a metallic base layer which contains a kind of metal of vanadium (V), niobium (Nb), and tantalum (Ta) at least,

(b) A process of forming the 1st metal coating layers containing palladium (Pd) on at least one surface of said metallic base layer,

(c) A process of enlarging particle diameter of a metallic crystal in said 1st metal coating layers,

(d) A process of palladium (Pd) being included and forming the 2nd metal coating layers whose particle diameter of a metallic crystal is smaller than said 1st metal coating layers

on said 1st metal coating layers that enlarged particle diameter at the aforementioned (c) process

A manufacturing method of preparation *****.

[Claim 7]

It is a manufacturing method of the hydrogen permeable film according to claim 6,

The aforementioned (c) process enlarges particle diameter of a metallic crystal by heating said 1st metal coating layers.

A manufacturing method of a hydrogen permeable film.

[Claim 8]

It is hydrogen extraction apparatus which extracts hydrogen from hydrogen containing gas containing hydrogen,

Claims 1 thru/or 3 are the hydrogen permeable films of a statement either,

A hydrogen containing gas channel by which it is formed on the 1st [of said hydrogen permeable film] field and through which said hydrogen containing gas passes,

An extracted water matter channel through which hydrogen which was formed on the 2nd [of said hydrogen permeable film] field, penetrated said hydrogen permeable film, and was extracted from said hydrogen containing gas passes

Preparation *****.

[Claim 9]

It is a fuel cell,

An electrolyte membrane provided with an electrolyte layer which has proton conductivity, and a hydrogen permeation layer formed on at least one field of this electrolyte layer,

An oxidizing gas feed zone which supplies oxidizing gas containing oxygen to one field of said electrolyte membrane,

A fuel gas feed zone which supplies fuel gas containing hydrogen to a field of another side of said electrolyte membrane,

A preparation,

Said hydrogen permeation layer of one claim cannot be found, and is a hydrogen permeable film of a statement 3 either.

A fuel cell.

[Translation done.]